

УДК 536.244

И.И. ПЕТУХОВ, канд. техн. наук, В.Н. СЫРЫЙ, аспирант,
А.Ю. ЛИСИЦА, аспирант

*Национальный аэрокосмический университет им. Н. Е. Жуковского "ХАИ"
г. Харьков, e-mail: ilya@fsigma.kharkov.ua*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАМОРАЖИВАНИЯ ЯГОД

Представлена математична модель заморожування ягід в потоці холодоагенту при довільних початкових та граничних умовах процесу. Враховується частка сухих речовин і сітківки, зміна концентрації мінеральних речовин в рідкій фазі розчину при заморожуванні, а також вплив переохолодження ягоди до початку кристалізації. Чисельні дослідження виконані з урахуванням залежності теплофізичних властивостей від температури та концентрації розчинених речовин в рідкій фазі продукту. Точність методу чисельного інтегрування перевірена на тестових задачах.

Berry freezing mathematical model in the refrigerant stream at the process with arbitrary initial and boundary conditions is presented. The portion of dry substances and cellulose, modification of the mineral substances concentration in liquid phase solution at freezing, supercooling influence of the berry before beginning crystallization are considered. Numerical investigation was performed taking into account the dependence of the thermophysical properties from the temperature and substances concentration which are dissolved in the product liquid phase. Numerical integration method accuracy was examined on the test problems.

При быстром замораживании по сравнению с традиционным время замораживания уменьшается в 4...7 раз, не улетучиваются ароматические вещества, лучше сохраняется структура и химический состав продукта. Всё это сохраняет вкусовые качества и внешний вид после размораживания. Наиболее широко распространено быстрое замораживание в газовой среде. Применение здесь криогенных азотных технологий по сравнению с воздушными позволяет уменьшить размеры установки и необходимые производственные площади, повысить мобильность.

При исследовании процесса замораживания пищевых продуктов, в частности ягод, основным способом определения некоторых параметров является эксперимент, например, расчет продолжительности различных фаз процесса замораживания. Но в процессе эксперимента очень сложно зафиксировать начало собственно процесса замораживания и практически невозможно идентифицировать отвод скрытой теплоты кристаллизации. Как правило, не исследуется и профиль температуры в ягоде, который определяет качество замороженного продукта. Данная работа является шагом в этом направлении и исследуются, главным образом, теплофизические вопросы технологии.

Обзор литературы

Одним из подходов для решения задачи в ряде важных частных случаев является задание температурного режима вне фронта кристаллизации. При этом отпадает необходимость в решении уравнения теплопроводности и для расчёта положения границы фронта затвердевания достаточно уравнения теплового баланса, которое для сферически симметричной задачи записывается как

$$\lambda_s \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_s - \lambda_l \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_l = r_s \rho_s \frac{dr}{d\tau}, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность при температуре T , r_{ls} – скрытая теплота кристаллизации, ρ – плотность, r – пространственная координата, dr/dt – скорость движения фронта кристаллизации.

Здесь и далее индексы s, l, c, σ, fp соответственно отмечают параметры твердой, жидкой фаз, в центре, на поверхности тела, параметры на фронте или зоне кристаллизации.

Например, в [1] принято допущение о квазистационарном температурном режиме вне фронта кристаллизации. Теплоёмкость затвердевшей зоны при этом учитывается путём использования в (1) вместо произведения $r_{ls}\rho_s$ величины

$$\Psi = r_{ls}\rho_s + 0,5c_s\rho_s(T_{fp} - T_s), \quad (2)$$

При расчёте параметров замораживания мелкоштучных пищевых продуктов, в том числе ягод и фруктов, в качестве модели их формы обычно принимают шар с эквивалентным диаметром продукта [2]. Решение задачи о затвердевании жидкого шара при постоянных теплофизических свойствах фаз, отсутствии теплового потока из жидкости к фронту кристаллизации и заданной температуре на поверхности представлено в [1]. Время полной кристаллизации в этом случае определяется выражением:

$$\tau = \frac{\Psi d^2}{24\lambda_s(T_{fp} - T_\sigma)}. \quad (3)$$

Для расчёта времени замораживания тел простой формы Международным институтом холода рекомендованы формулы Планка [2]. Например, при замораживании шара в потоке охладителя время его промерзания на толщину Δ определяют из выражения:

$$\tau = \frac{d^2\rho r_{ls}}{4\lambda_s(T_{fp} - T_c)} \frac{1}{Bi} \times \left[- (Bi - 1) \frac{\delta^3}{3} + (Bi - 2) \frac{\delta^2}{2} + \delta \right], \quad (4)$$

где d – диаметр продукта, $\delta = 2\Delta/d$ – относительная толщина замёрзшего слоя.

Авторы [3] на базе экспериментов по замораживанию модельных шаров из геля агар-агара уточнили формулу (4), добавив в правую часть поправку, учитывающую теплоёмкость замороженной части продукта:

$$\tau = \frac{d^2\rho c_s}{4\lambda_s} \times \left[\frac{\delta}{4} + \frac{\delta}{2(Bi - 1)} - \frac{1}{2(Bi - 1)^2} \ln(1 + (Bi - 1)\delta) \right]. \quad (5)$$

Ограниченность подобных решений состоит в том, что они получены для частных случаев, например, для охлаждения тела без фазового перехода; затвердевания тела с начальной температурой, равной криоскопической и т.п. Упрощённые модели не учитывают также зависимость физико-химических свойств от температуры и концентрации растворённых веществ, изменение концентрации в не замороженной части тканевых соков.

На практике замораживание пищевых продуктов реализуется при неоднородном профиле температуры в толще продукта. Причём свойства продукта находятся в тесной зависимости от концентрации и структуры содержащейся в нём воды. Вода в биологических тканях находится в свободном и связанном состояниях. Связанная вода входит в состав органических соединений и не вымораживается. Её доля в овощах и фруктах составляет 0,2...0,3 кг/кг сухого вещества [2]. Кристаллизация начинается в межклеточном пространстве, где концентрация раствора меньше, чем в клетках. Из-за полупроницаемости клеточных мембран при замораживании происходит обезвоживание клеток и увеличение в них концентрации раствора. При перемещении фронта кристаллизации к ядру продукта увеличивается также и концентрация раствора в межклеточном пространстве. В результате изменяется температура затвердевания.

Для расчёта криоскопической температуры T_{fp} в разбавленных растворах можно использовать формулу Рауля (6) [2] или выражение (7) [4]:

$$T_{fp} = -\varepsilon_{fp} \xi_2, \quad (6)$$

$$\frac{T_{fpw} - T_{fp}}{T_{fpw} T_{fp}} = \frac{R}{r_{ls}} \ln a_w, \quad (7)$$

где ε_{fp} – криоскопическая постоянная (для воды $\varepsilon_{fp} = 1860$ г×К/моль), ξ_2 – молярная концентрация растворённых веществ (моль растворённого вещества на единицу массы растворителя), T_{fpw} – криоскопическая температура чистой воды, a_w – активность воды, R – газовая постоянная.

На практике для определения криоскопической температуры пищевых продуктов часто используют также корреляции опытных данных, например [5]. В равновесном (медленном) процессе замораживания доэвтектического раствора с несмесимой твёрдой фазой (к которым относятся водные растворы в биологических тканях) твёрдая фаза содержит только вещество растворителя [6]. При этом изменение концентрации в жидкой фазе раствора соответствует линии ликвидуса. Действительный процесс замораживания пищевых продуктов неравновесный, особенно при быстром замораживании. Здесь состав жидкой фазы продукта отклоняется от линии ликвидуса, что характеризуется коэффициентом эффективности разделения [7]

$$k_d = (x_e - x) / x_e, \quad (8)$$

где x и x_e – соответственно, реальная и равновесная массовая концентрации растворённых веществ.

Отклонение происходит из-за захвата и удержания маточного раствора между кристаллами затвердевшей части продукта. Косвенно этот факт подтверждается опытными данными по замораживанию пищевых продуктов. Измеренная криоскопическая температура в фазе затвердевания уменьшается только на 4...5 °С [2].

Упрощённые модели позволяют рассчитать лишь конечные параметры процесса замораживания и не позволяют получить их динамику и распределение в толще продукта. Но именно эти данные представляют практический интерес, так как в интервале температур от криоскопической до минус 10 °С как раз и происходят неблагоприятные изменения качества продуктов. Указанные модели не позволяют также исследовать влияние эффекта задержки начала кристаллизации из-за кинетики

фазового перехода. При медленном охлаждении из-за отсутствия конвективного теплообмена внутри пищевых продуктов, их переохлаждение перед началом кристаллизации может быть весьма существенным [8].

Более глубокое и детальное исследование процессов охлаждения, замораживания и дефростации пищевых продуктов предполагает численное моделирование. В [8] предложены модели кристаллизации пищевых продуктов в форме полубесконечного тела.

В настоящей работе представлена модель замораживания тел в форме шара для произвольных начальных и граничных условий процесса. Модель учитывает зависимость теплофизических свойств от температуры и концентрации растворённых веществ в жидкой фазе продукта, изменение концентрации раствора при вымораживании растворителя, а также эффект переохлаждения вещества перед началом кристаллизации.

Модель замораживания

В начальный момент времени вещество шара имеет однородный профиль температуры и концентрации растворённых примесей. Их изменение во времени описывается уравнениями тепловой и концентрационной диффузии в сферических координатах без внутренних источников теплоты и потоков массы:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{c_p} \frac{\partial \lambda}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + a_t \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right), \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D_c \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (10)$$

где a_t – коэффициент температуропроводности, D_c – коэффициент диффузии, C – концентрация растворенных веществ.

Задача полагается сферически симметричной, так что

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \text{ и } \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad (11)$$

Для уравнения (9) на поверхности задаются граничные условия третьего рода:

$$-\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_f = \alpha_c (T_s - T_c), \quad (12)$$

где α_c – коэффициент теплоотдачи, который выбирается в соответствии с характером взаимодействия продукта с охладителем: свободная или вынужденная конвекция одиночного продукта и засыпки, орошение или погружение продукта в низкокипящий охладитель.

Особенностью постановки задач с фазовыми превращениями является необходимость задания граничных условий на фронте фазового перехода. Это обусловлено разрывом теплофизических характеристик на границе раздела фаз и выделением скрытой теплоты фазового превращения. Одним из подходов к

численному моделированию процессов затвердевания тел является задание двух границ зоны кристаллизации, между которыми жидкость охлаждена до криоскопической температуры, но процесс затвердевания ещё не завершён [9]. Для этой области с массой m_f граничное условие определяется уравнением скорости изменения массовой доли твёрдой фазы x_s :

$$\frac{dx_s}{d\tau} = \frac{\dot{Q}_s - \dot{Q}_l}{m_f r_{ls}}, \quad (13)$$

где \dot{Q} – тепловой поток, m – масса.

Уравнение (10) интегрируется только в пределах жидкой фазы продукта. Следуя [8], на границе фазового перехода задаётся условие:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{fp} = - \frac{C_{fp}}{D_c} \frac{dr}{d\tau}. \quad (14)$$

Система (9-14) замыкается уравнениями, описывающими теплофизические свойства вещества.

Для учёта переохлаждения перед началом кристаллизации в данной модели предусматривается инициация фазы затвердевания при условии

$$\bar{T}_1 \leq T_{fp} - \Delta T_{pc}, \quad (15)$$

где \bar{T}_1 – средняя температура тела, ΔT_{pc} – глубина захода в метастабильную область.

После появления фронта затвердевания из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации температура между границами зоны фазового перехода повышается до криоскопической. Дальше процесс замораживания проходит без переохлаждения жидкой фазы. Поскольку затвердевание начинается с периферии продукта и в нём отсутствует перемешивание массы, эффект переохлаждения проявляется в непосредственной близости к поверхности. Например, при получении жидкого льда из воды и её растворов в поверхностных кристаллизаторах, величина слоя переохлаждения составляет несколько сотых миллиметра [7]. Тогда в (15) вместо \bar{T}_1 следует использовать среднюю температуру на заданной толщине переохлаждённого слоя Δr_{pc} . Приближённое значение Δr_{pc} можно получить из эксперимента.

Для интегрирования уравнений (9, 10) используется явная численная схема, которая является наиболее точной и быстрой в реализации [10]. Точность схемы проверялась путём сравнения полученных результатов с аналитическими решениями [1] и корреляциями [3] (рис. 1).

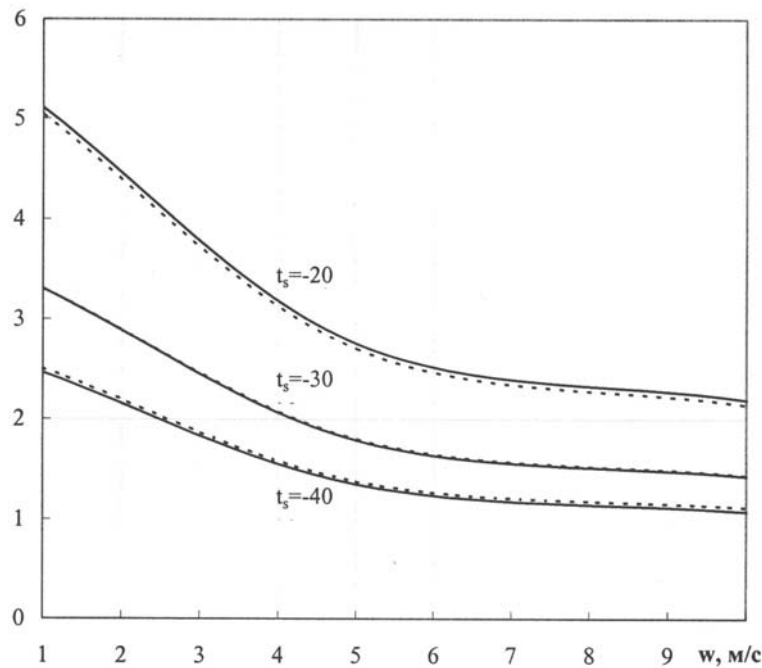


Рис. 1. Время полной кристаллизации шара, мин. $d = 10$ мм; сплошные линии соответствуют результатам численного моделирования, пунктирные – корреляции [3]

Результаты численного исследования и их обсуждение

Динамика параметров процесса замораживания шара диаметром $d = 18$ мм в потоке охлаждающего газа с температурой $t_c = -40$ °С и скоростью $w_c = 3,8$ м/с представлена на рисунке 2.

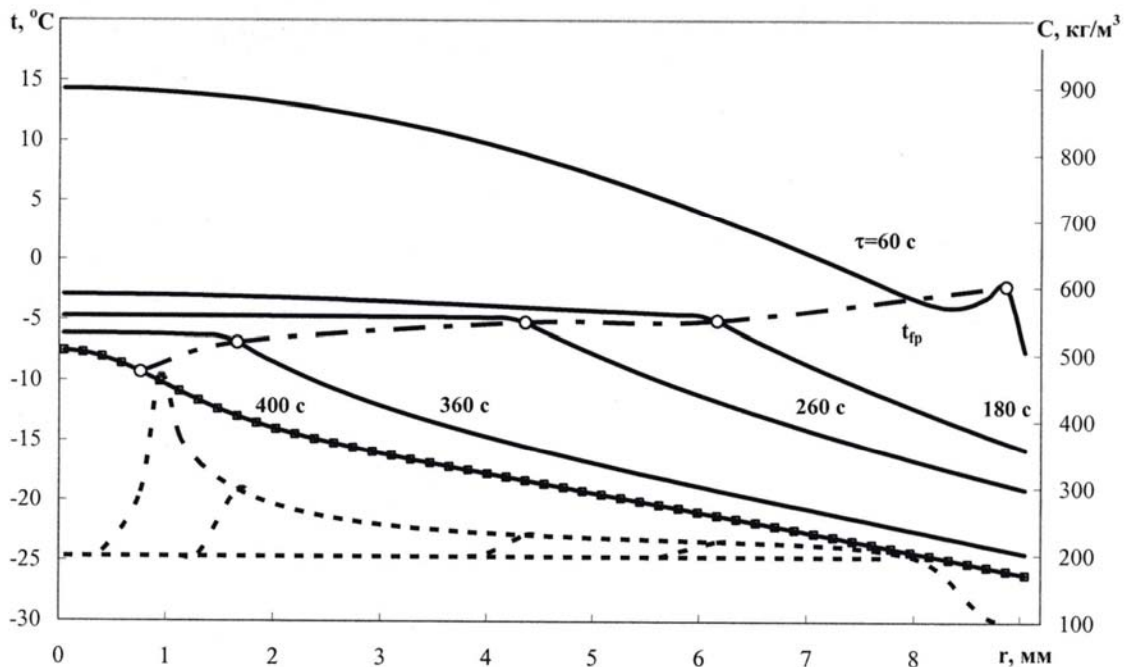


Рис. 2. Динамика температуры (сплошные линии) и концентрации растворённых веществ (пунктирные линии) в шаре при его замораживании; $d = 18$ мм; $t_1 = 21$ °С; $t_c = -40$ °С; $C_1 = 192$ кг/м³; $D_c = 10^{-9}$ м²/с; $w_c = 3,8$ м/с

Здесь и далее начальная концентрация растворённых веществ в шаре $C_1 = 192 \text{ кг/м}^3$. Коэффициент концентрационной диффузии, как и в [8] задавался на уровне $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Из рисунка видно, что по мере продвижения фронта кристаллизации к центру шара, концентрация растворённых веществ в жидкой и твёрдой фазе раствора увеличивается и к моменту полной кристаллизации достигает 500 кг/м^3 . При этом криоскопическая температура на фронте затвердевания t_{fp} снижается с -2 до $-8 \text{ }^\circ\text{C}$. Эюра температуры в момент времени $\tau = 60 \text{ с}$, соответствует началу кристаллизации шара с переохлаждением перед началом затвердевания $t_{pc} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Влияние глубины переохлаждения шара перед началом кристаллизации на параметры процесса замораживания показано на рисунке 3.

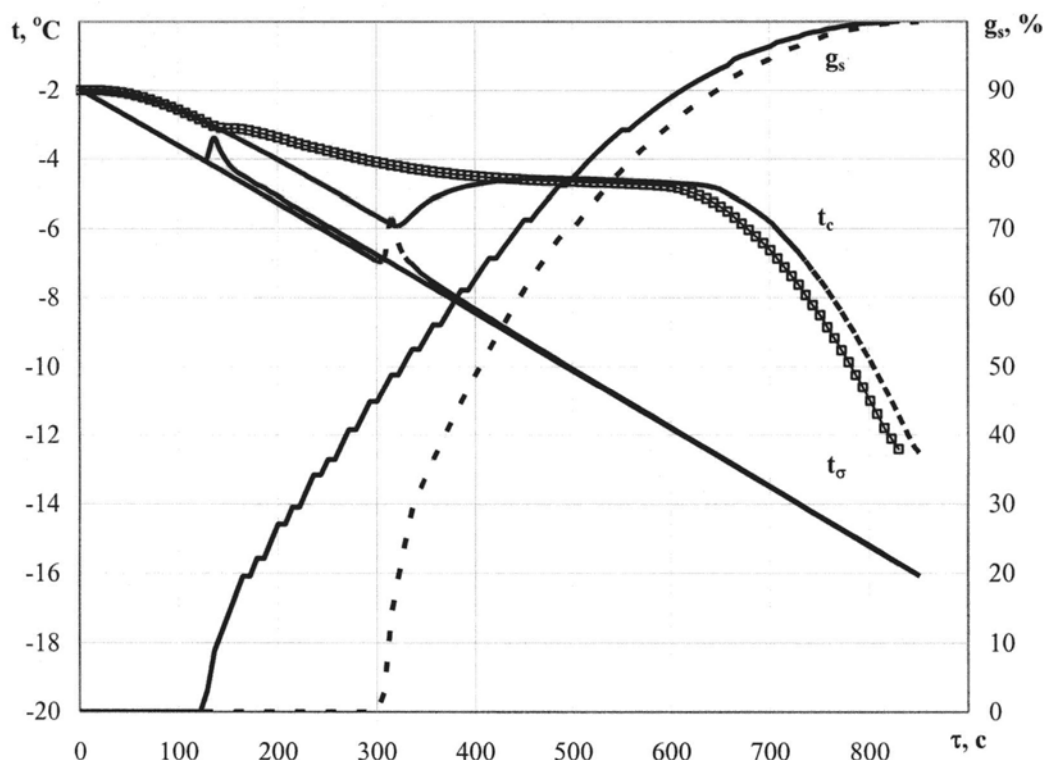


Рис. 3. Динамика параметров замораживания шара с темпом охлаждения его поверхности $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ при различной степени переохлаждения D_{pc} перед началом кристаллизации. t_c и t_σ – температура в ядре и на периферии шара; g_s – массовая доля твёрдой фазы; сплошные линии соответствуют $D_{pc} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$, пунктирные – $5 \text{ }^\circ\text{C}$. $d = 18 \text{ мм}$; $t_1 = -2 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_1 = 192 \text{ кг/м}^3$; $D_c = 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$

Здесь начальная температура шара полагалась равной криоскопической. На рисунке представлена динамика температуры в ядре и на периферии шара, а также массовой доли твёрдой фазы при скорости снижения температуры поверхности, равной $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. На рисунке представлены результаты расчётов для двух вариантов глубины захода в метастабильную область $t_{pc} = 2$ и $5 \text{ }^\circ\text{C}$. Различие времени полной кристаллизации шара в этом диапазоне t_{pc} составляет около 3 %. Увеличение темпа охлаждения шара приводит к ещё меньшему влиянию глубины переохлаждения на общее время процесса затвердевания. Поэтому эффект переохлаждения в модели кристаллизации целесообразно учитывать при невысоких темпах охлаждения.

Заключение

Представленная математическая модель замораживания ягод в потоке хладагента позволяет получить профиль температуры и концентрации растворённых веществ в продукте сферической формы при его замораживании. Модель позволяет учитывать долю сухих веществ и клетчатки, изменение концентрации минеральных веществ в жидкой фазе раствора при замораживании, а также влияние переохлаждения ягоды до начала кристаллизации. Построенная модель позволяет адекватно описывать процессы охлаждения и замораживания ягод.

Статья подготовлена на основе результатов, полученных при выполнении проекта, финансируемого Украинским научно-технологическим центром.

Литература

1. Пехович А. И., Жидких В. М. Расчёты теплового режима твёрдых тел. Изд. 2-е перераб. и доп. – Л.: Энергия, 1976. – 352 с.
2. Постольски Я., Груды З. Замораживание пищевых продуктов. Пер. с польского. – М.: Пищевая пром-сть, 1978. – 607 с.
3. Куцакова В. Е. О времени замораживания пищевых продуктов / В. Е. Куцакова, С. В. Фролов, М. И. Яковлева, Н. А. Третьяков // Холодильная техника. – 1997. – N2. – с. 16-17.
4. Atkins P. W. Physical Chemistry, 4th ed. Freeman W.H. and Company, New York, 1990.
5. Чумак И. Г., Чепурненко В. П. и др. Холодильные установки под ред. д-ра техн. наук, проф. И. Г. Чумака. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1991. – 495 с.
6. Dariusz Góral, Franciszek Kluza. Experimental and analytical determination of freezing point depression / Electronic journal of polish agricultural universities. – 2002. – V5. Issue2series agricultural engineering.
<http://www.ejpau.media.pl/series/volume5/issue2/engineering/art-03.html>.
7. Кириллин В. А., Шейндлин А. Е., Шпильрайн Э. Э. Термодинамика растворов. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Энергия, 1979. – 288 с.
8. Christopher Val Studholme. Modeling Heat and Mass Transport In Biological Tissues During Freezing. A thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Applied Mathematics Department of Mathematical Sciences Edmonton, Alberta Spring 1997.
9. Chen-Chao-K, Chang-Vif-V. Variational embedding technique to inward cylindrical solidification with convective and radiative boundary conditions. – 3-d Pasif. Chem. and Congr., Seoul. – May 8...11. – 1983. – Proc., V2. – P. 37-41.
10. Оран Э., Борис Дж. Численное моделирование реагирующих потоков: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 660 с.

© Петухов И.И., Сырый В.Н., Лисица А.Ю., 2007